# ÜBER EINE VERALLGEMEINERUNG DER BOLTZMANN'SCHEN ABZÄHLUNGSMETHODE AUF DAS VAN DER WAALS'SCHE GAS

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 15. Februar 1937 von

**LUDWIG WALDMANN**
aus Fürth (Bayern)

Druck von Frommhold & Wendler, Leipzig

Berichterstatter: Professor A. Sommerfeld
Tag der mündlichen Prüfung: 22. April 1937

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Phusica IV, no 10 23 November 1937

# ÜBER EINE VERALLGEMEINERUNG DER BOLTZMANN'SCHEN ABZÄHLUNGSMETHODE AUF DAS VAN DER WAALS'SCHE GAS

von LUDWIG WALDMANN

München, Institut für theoretische Physik

§ 1. *Einleitung.* Seit Boltzmann ist es allgemein bekannt, wie man Geschwindigkeitsverteilung und Zustandsgleichung des idealen Gases durch Abzählung von Komplexionen finden kann. Es lag natürlich der Wunsch nahe, diese elegante Methode auf allgemeinere Fälle, in denen zwischen den Molekülen Kräfte wirken, zu übertragen. Schon Boltzmann [1]) selbst erweiterte auf Grund anschaulicher Überlegungen, seinen Wahrscheinlichkeitsansatz auf den Fall kugelförmiger, starrer Moleküle von endlichem Durchmesser. Darüber hinaus hat Planck in einer Arbeit aus dem Jahre 1908 [2]) gezeigt, dass man auch weitreichende Kräfte zwischen den Molekülen im Rahmen dieser Methode berücksichtigen und so die van der Waals'sche Gleichung für verdünnte Gase herleiten kann. Die Boltzmann-Planck'sche Verallgemeinerung, die auf den speziellen Fall starrer Moleküle zugeschnitten ist, gibt jedoch noch nicht die volle Freiheit. Dies äussert sich in der zitierten Arbeit von Planck u.a. dárin, dass die beiden Korrekturen, die van der Waals'schen Konstanten $a$ und $b$, von ganz verschiedenen Seiten her in das Endergebnis eintreten, obwohl beide als Folgen ein und derselben Ursache, der intermolekularen Kräfte, anzusehen sind.

Zwar existieren Methoden, um auch diesen allgemeinen Fall exakt zu behandeln. Die Entropieausdrücke, die hierbei die Grundlage bilden [3]), [4]), beziehen sich aber auf den vieldimensionalen Gesamtphasenraum des Gases und haben zunächst mit der Beschreibung des Gaszustands durch die Besetzungszahlen der Zellen im niedrig dimensionalen Molekülphasenraum nichts zu tun.

Wir wünschen demgegenüber die Abzählungsmethode, die sich gerade auf diese Beschreibung bezieht, zu verallgemeinern, also zu

dem bekannten Wahrscheinlichkeitsausdruck beim idealen Gas einen Faktor hinzu zu finden, der der Wechselwirkung Rechnung trägt. Der in allen Fällen gleiche Beitrag der Permutierbarkeit der Moleküle zur Wahrscheinlichkeit ist damit ein für alle Mal vorweg genommen, die Wahrscheinlichkeit also soweit berechnet, wie es ohne Kenntnis der intermolekularen Kräfte überhaupt möglich ist. Dieses Problem ist auch von L. Ornstein [5]) nach etwas anderer Methode behandelt worden.

§ 2. *Der Wahrscheinlichkeitsansatz.* Von dem als mechanisches System aufgefassten Gas sollen im allgemeinen Teil keinerlei spezialisierende Annahmen gemacht werden. Es sei nur vorausgesetzt, dass die Anzahl der Freiheitsgrade sehr gross ist und dass die klassische Mechanik gilt. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich also gar nicht auf den gasförmigen Zustand allein.

Ein derartig kompliziertes, mechanisches System, das wir uns für den Augenblick als abgeschlossen, also von ganz bestimmter Energie denken, ist sehr vieler verschiedener „Zustände" *) fähig. Was einen interessiert, sind seine Eigenschaften in dem zeitlich häufigsten oder, wie man auch sagen kann, wahrscheinlichsten Zustand. Man wird zu dem Zweck zunächst jeden beliebigen Zustand auf seine Häufigkeit hin untersuchen. Statt diese Untersuchung an einem einzigen System von ganz bestimmter Energie durchzuführen, kann man auch — was sich als praktischer erweist — zunächst eine Vielheit von identischen Exemplaren des Systems betrachten. Sie mögen verschiedene Energieinhalte besitzen, jedoch so, dass ein bestimmter Energiewert am meisten vertreten ist. Suchen wir dann den Zustand auf, der innerhalb einer längeren Zeit insgesamt am häufigsten angenommen wird, so ist dieser von selbst auch wahrscheinlichster Zustand des Systems, das die zu ihm gehörige Energie besitzt. Damit ist also auch die Frage für das Einzelsystem bestimmter Energie beantwortet.

Um diesen Gedanken mathematisch zu formulieren, ist es nötig an einige Begriffe aus der statistischen Mechanik zu erinnern. Unser System sei durch $M$ (generalisierte) Koordinaten $q_1 \ldots q_M$ und die kanonisch konjugierten Impulse $p_1 \ldots p_M$ vollständig beschrieben. Ein Wertesystem $(q, p)$ bestimmt einen Punkt im $2M$-dimensionalen $\Gamma$-Raum (Gasphasenraum) †), ein Intervall $\overline{q}_k \leq q_k \leq \overline{\overline{q}}_k; \overline{p}_k \leq p_k \leq \overline{\overline{p}}_k$

*) Eine genaue Begriffsbestimmung erfolgt erst weiter unten (S. 1121) im Zusammenhang mit der mathematischen Formulierung.

†) Bezeichnung nach P. u. T. Ehrenfest [6]).

($k = 1, \ldots, M$) bestimmt eine Γ-Zelle. Denkt man sich in den Γ-Raum sehr viele Phasenpunkte eingezeichnet und dividiert die Anzahl der Punkte in einer Zelle durch deren Volumen, so erhält man in der Grenze: Zellenvolumen $\to 0$ eine stetige Punktdichte $D(q, p)$. (Ein konstanter, bei dem Grenzübergang unendlich gross werdender Faktor ist nicht von Belang, da es nur auf Verhältnisse ankommt).

Zu einer derartigen, stetigen Punktdichte gelangen wir nun, wenn wir in den äquidistanten Zeiten $-\infty, \ldots, -2dt, -dt, dt, 2dt, \ldots, \infty$ ($dt \to 0$) die Γ-Punkte jedes Systems der oben erwähnten Vielheit konstruieren. Man nennt den so entstehenden Punktkomplex deren Zeitgesamtheit. Wir wollen daher die zugehörige Γ-Dichte mit $D_Z(q, p)$ bezeichnen. Gleichzeitig sehen wir, dass $D_Z(q, p)$, falls wir von nur einem System bestimmter Energie ausgegangen wären, unstetig geworden wäre; dies ist einer der Gründe, weshalb der andere Weg vorzuziehen ist.

Jede so entstehende Γ-Punktverteilung ist gemäss ihrer Konstruktion stationär: lassen wir alle Punkte sich nach den mechanischen Gleichungen bewegen, so rückt in der Zeit $dt$ jeder an die Stelle seines Vorgängers, $D_Z$ ist also zeitlich konstant.

Offenbar ist die Stationarität einer Γ-Dichte an gewisse Bedingungen geknüpft.

Es zeigt sich das man eine Anzahl spezielle Dichteverteilungen bei beliebigem $H$ sofort angeben kann:

$$D_s = f(H), \tag{1}$$

wo $f$ eine willkürliche Funktion ist.

Es ist aber nicht von vornherein sicher das auch $D_Z$, welches ebenfalls stationär ist, in diesen Dichteverteilungen enthalten ist. Bei abgeschlossenen Systemen von vielen Freiheitsgraden hilft die Quasi-Ergodenhypothese aus der Verlegenheit. Sie besagt, dass die zu einer Zeitgesamtheit solcher Systeme gehörige Γ-Dichte nur von der Energie abhängt, dass also unter den gemachten Voraussetzungen $D_Z$ in den speziellen Lösungen (1) enthalten ist.

Damit ist nun die Möglichkeit gegeben, an die Untersuchung des häufigsten Zustands abgeschlossener Systeme heranzugehen. Wollte man tatsächlich die Zeitgesamtheit eines einzigen Systems [7]) ins Auge fassen, so würde man etwa mit einer Verteilung

$$D \sim e^{-\alpha(H-E_0)^2}$$

beginnen, und darin den Parameter $\alpha \to 0$ gehen lassen. $E_0$ wäre die Energie des abgeschlossenen Systems.

Wir wollen aber die räumliche $\Gamma$-Verteilung beibehalten, was nach den Darlegungen zu Beginn dieses § durchaus möglich ist, und sie überdies möglichst einfach wählen. Wir setzen an

$$D = a\, e^{-\lambda H} \quad (a \text{ und } \lambda \text{ seien Konstante}) \tag{2}$$

und bemerken dazu folgendes.

Tatsächlich existiert bei dem gemachten Ansatz eine häufigste Energie. Die Wahrscheinlichkeit, die Energie irgendeines der zugrunde gelegten Systeme zwischen $E$ und $E + dE$ zu messen, beträgt offenbar

$$W(E)\, dE = a \int_E^{E+dE} e^{-\lambda H}\, d\tau, \tag{3}$$

wo $d\tau$ das Volumenelement des $\Gamma$-Raums bedeutet. Setzen wir noch

$$\int_0^E d\tau = \Phi(E) \tag{4}$$

für das „Phasenvolumen", so lautet (3)

$$W(E) = a\, e^{-\lambda E}\, \frac{d\Phi(E)}{dE}.$$

Beim idealen Gas ist $\Phi(E) \sim (E_{kin})^{3N/2}$, wo $N$ die Anzahl der Atome ist [8]). Also ist $W(0) = 0$ und da die $e$-Funktion für $E \to \infty$ stärker verschwindet als jede negative Potenz, wird auch $W(\infty) = 0$. (Dies ist der Grund für den exponentiellen Ansatz (2). Beim idealen Gas existiert also, falls man (2) zugrunde legt, eine häufigste Energie. Dasselbe hat man auch im allgemeinen Fall zu erwarten.

Der Parameter $\lambda$ dient dazu, um jeden beliebigen Energiewert zur wahrscheinlichsten Energie (nach (3)) machen zu können. Über die Bedeutung von $\lambda$ muss noch einiges gesagt werden.

Man kann zu der $\Gamma$-Dichte (2), die zuerst von G i b b s betrachtet und von ihm kanonische Gesamtheit genannt wurde, durch folgende Konstruktion gelangen. Unser System sei zunächst Teil eines umfassenderen Systems und zwar setze sich dessen Energie additiv aus den Teilenergien zusammen. In einem beliebigen Augenblick $t_0$ trennen wir es vom Gesamtsystem los und überlassen es sich selbst. Wir konstruieren die zu $t_0$, $t_0 + dt$, $t_0 + 2dt$, .... gehörigen $\Gamma$-Punkte. Dann wiederholen wir den ganzen Versuch, trennen zur Zeit $t_1$ ab und konstruieren wieder die Punkte zu $t_1$, $t_1 + dt$, $t_1 + 2dt$, ..... So

fahren wir fort und es zeigt sich, dass auf diese Weise die Γ-Raumdichte (2) entsteht *). Aus der Ableitung, die wir nicht wiederholen, da es sich um bekannte Dinge handelt, geht hervor, dass $\lambda$ eine universelle Funktion nur der Temperatur ist; und zwar soll man setzen:

$$\lambda = 1/kT. \tag{5}$$

Nach diesen Erläuterungen zum Ansatz (2) wollen wir nun wieder auf die ursprüngliche Fragestellung nach der Wahrscheinlichkeit eines „Zustands" †) zurückkommen und zu dem Zweck zuerst diesen definieren. Wenn das System aus $N$ gleichartigen Teilsystemen von je $f$ Freiheitsgraden aufgebaut ist — $N$ sei sehr gross —, so können wir, statt von der Γ-Zelle zu sprechen, auch von jedem der Moleküle — diese individualisiert gedacht — angeben, in welcher Zelle des $2f$-dimensionalen $\mu$-Raums [6]) (Molekülphasenraum)

$$\bar{q}_{1,\ldots,f} \leqq q_{1,\ldots,f} \leqq \bar{q}_{1,\ldots,f} + \Delta q_{1,\ldots,f}$$
$$\bar{p}_{1,\ldots,f} \leqq p_{1,\ldots,f} \leqq \bar{p}_{1,\ldots,f} + \Delta p_{1,\ldots,f}$$

es sich befindet. Diese $\mu$-Zellen seien durchnumeriert, und durch zwei Indizes, $i$ und $k$, gekennzeichnet. $i$ beziehe sich auf die Lagekoordinaten, $k$ auf die Impulse. (Die doppelte Indizierung geschieht im Hinblick auf spätere Anwendungen, bei denen die Gasdichte nicht konstant ist). Die Zellen seien so gross gewählt, dass in denen, die überhaupt besetzt sind, sich viele Moleküle befinden.

Ist uns nun ein bestimmtes Wertesystem $(n)$ von Besetzungszahlen der $\mu$-Zellen gegeben, so sagen wir, wir kennen den „Makrozustand" [9]). Greifen wir irgendeine „individuelle", hierzu gehörige Verteilung der Moleküle auf die $\mu$-Zellen, einen „Mikrozustand" [9]), heraus, so gehört dazu eine gewisse Γ-Zelle $\Delta\tau$ und nach (3) eine gewisse Wahrscheinlichkeit, nämlich

$$W_{mikro}\,\Delta\tau = a \int_{\Delta\tau} e^{-\lambda H}\, d\tau. \tag{6}$$

Da dieser Wert gegenüber Permutationen der Moleküle invariant ist — $H$ ist symmetrisch bezüglich der Koordinaten verschiedener Moleküle — können wir die Zelle $\Delta\tau$ kurz durch $\Delta\tau\,(n)$ charakterisieren.

Für die Wahrscheinlichkeit des durch $(n)$ gegebenen Makrozustands erhalten wir endlich, nach (6) und einer bekannten Formel

*) Unter gewissen Voraussetzungen allerdings, die wir aber als erfüllt ansehen können

†) Also der zeitlichen Häufigkeit seines Vorkommens an unserer Vielheit von Systemen.

der Kombinatorik

$$W = \frac{N!}{\prod\limits_{i,k} n_{ik}!} \frac{a}{\Delta\tau} \int\limits_{\Delta\tau(n)} e^{-\lambda H} \, d\tau. \tag{7}$$

Hierin ist unter $H$ die vollständige Energiefunktion des Systems zu verstehen, also unter Einschluss des Potentials der Wände, die das Gas umgeben. Über die Konstante $a$ verfügen wir vorläufig nicht.

Eine Bemerkung ist noch nachzutragen, weshalb wir unserer Betrachtung die räumliche Γ-Verteilung (2) zugrunde gelegt haben statt der Zeitgesamtheit eines abgeschlossenen Systems mit bestimmter Energie. Zu den Schwierigkeiten, die deren „Flächenhaftigkeit" bereiten würde, kommt noch folgendes hinzu.

Für die Beurteilung des makroskopischen Verhaltens ist die Beschreibung des Zustands durch die Besetzungszahlen endlicher μ-Zellen wesentlich. Im Fall beliebiger Kräfte zwischen den Molekülen, die sich rasch mit der Entfernung ändern, ist also durch das Zahlensystem $(n)$ kein Zustand scharfer Energie gegeben. Es können sogar Zustände unendlich grosser Energie darin enthalten sein, z.B. bei Vorhandensein von Volumkräften. Diese Zustände müssen ausgeschlossen werden. Man wäre daher, wollte man an der Betrachtung eines Systems scharfer Energie festhalten, gezwungen die μ-Zellen nochmals zu unterteilen und neben den „groben" Verteilungen $(n)$ noch „feine" zu betrachten [6]). Viel einfacher leistet uns (2) aber denselben Dienst, denn diese Dichte wurde ja so gewählt, dass eine bestimmte Energie am weitaus häufigsten vorkommt, Zustände mit stark abweichender Energie also von selbst ausgeschaltet sind.

Mit (7) ist nun der Ausgangspunkt für die Ermittlung des wahrscheinlichsten Zustands gewonnen.

§ 3. *Der wahrscheinlichste Makrozustand.* Wir haben unter allen möglichen Zahlensystemen $(n)$ dasjenige herauszusuchen, für welches $W$ aus (7) bei gegebenem λ am grössten wird. Die $n_{ik}$ sind dabei so zu variieren, dass

$$\sum_{i,k} n_{ik} = N \tag{8}$$

fest bleibt. Dagegen tritt eine Energienebenbedingung ,dem ganzen Gedankengang von § 1 gemäss, nicht auf.

Statt das Maximum von $W$ selbst, können wir auch das von $\log W$ aufsuchen. Wir wählten die Γ-Zellen, die alle gleich gross sein mögen, so, dass die $n_{ik}$ grosse Zahlen sind — man kann dann also nicht den

Grenzübergang $\Delta\tau \to 0$ machen —, dürfen daher die Stirlingsche Formel benützen:

$$\log W = -\sum_{i,k} n_{ik} \log n_{ik} + \log \frac{1}{\Delta\tau} \int_{\Delta\tau(n)} e^{-\lambda H} \, d\tau + \text{const.} \qquad (9)$$

Die Bedingung dafür, dass $\log W$ einen Extremalwert erreicht bei gleichzeitigem Bestehen von (9), lautet nach bekannten Regeln:

$$\partial(\log W - k_1 N) = \sum_{i,k} \left[ -(\log n_{ik} + 1 + k_1) + \frac{\partial}{\partial n_{ik}} \log \frac{1}{\Delta\tau} \int_{\Delta\tau(n)} e^{-\lambda H} \, d\tau \right] \delta n_{ik} = 0$$

wo die $\delta n_{ik}$ nun unabhängig voneinander sind. Dies führt auf:

$$\log n^*_{ik} = -1 - k_1 + \frac{\partial}{\partial n_{ik}} \log \frac{1}{\Delta\tau} \int_{\Delta\tau(n^*)} e^{-\lambda H} \, d\tau. \qquad (10)$$

Auch im Folgenden wollen wir die auf den wahrscheinlichsten Zustand bezüglichen Grössen durch einen Stern kennzeichnen.

Denkt man sich $\lambda$, $\lambda_1$ und das Volumen $V$ *) des Gases, das ja in die Energiefunktion $H$ eingeht, gegeben, so stellt (10) ein Gleichungssystem mit ebensoviel Gleichungen wie Unbekannten dar. Man kann daraus durch Eliminationsprozesse

$$n^*_{ik} = n^*_{ik}(\lambda, \lambda_1, V) \qquad (11)$$

berechnen. Die Zelleneinteilung denken wir uns fest gewählt und überdies alle Zellen gleichgross, sodass der Faktor $1/\Delta\tau$ in (11) also auch fortgelassen werden könnte.

§ 4. *Das einatomige, van der Waals'sche Gas. A)* Geschwindigkeitsverteilung und Zustandsgleichung. Wir nehmen nun an, dass die Atome miteinander in Wechselwirkung stehen und zwar möge sich das Potential der Kraft, mit der sich zwei Atome beeinflussen, zusammensetzen aus einem mit dem Abstand langsam veränderlichen Anteil $\Phi$ und einem schnell veränderlichen, nur bei kleiner Entfernung eine Kraft hervorrufenden Anteil $\varphi$ („Volumkraft"). Beide seien so normiert, dass

$$\Phi(R = \infty) = \varphi(R = \infty) = 0, \qquad (12)$$

*) Diese Schreibweise ist abkürzend und soll nicht bedeuten, dass in die $n^*_{ik}$ nur die Masszahl des Volumens eingeht; vielmehr werden die $n^*_{ik}$ im allgemeinen Fall auch von dessen Gesamtgestalt abhängen (Oberflächenerscheinungen). So möge (11) verstanden werden.

wo $R$ den Abstand der zwei Atome bedeutet. Die Hamiltonfunktion des Gesamtsystems wird dann dargestellt durch

$$H = E_{kin} + \tfrac{1}{2} \sum_{a,\mu} \Phi_{a,\mu} + \tfrac{1}{2} \sum_{a,\mu} \varphi_{a,\mu}. \tag{13}$$

Die Summen sind über alle Atome zu erstrecken. Das Potential der Wände haben wir nicht aufgeführt; wir werden es dadurch, dass wir den Atomen den Aufenthalt ausserhalb des Kastens verbieten, in Rechnung setzen.

Ferner wollen wir, um zu einer mathematisch durchführbaren Aufgabe zu kommen, von den aus den $\varphi$ sich ableitenden Kräften voraussetzen, dass sie so kurzreichend sind, um immer nur zwischen je zwei Atomen zu wirken. Von gleichzeitigen Zusammenstössen von mehr als zwei Atomen sehen wir also ab *); bei hinreichend kleiner Gasdichte wird dies gestattet sein.

Um die wahrscheinlichste Verteilung zu finden, müssen wir zunächst das in (7) auftretende Integral als Funktion der Besetzungszahlen $n_{ik}$ des $\mu$-Raums berechnen. Wegen der Langsamveränderlichkeit von $E_{kin}$ und $\Sigma\,\Phi$ können wir schreiben

$$\frac{1}{\Delta\tau} \int_{\Delta\tau} e^{-\lambda H}\, \mathrm{d}\tau = e^{-\lambda(\sum_{i,k} \epsilon_k n_{ik} + \frac{1}{2} \Sigma \Phi_{a\mu})} \frac{1}{\Delta\tau_2} \int_{\Delta\tau_2} e^{-(\lambda/2) \Sigma \phi_{a\mu}}\, d\tau_2. \tag{14}$$

Dabei ist $\Delta\tau_2 = \Pi_a \Delta v_a$ das Volumen einer vieldimensionalen Lagenraumzelle, $\Delta v_a$ das Volumen der dreidimensionalen Lagenraumzelle, in der sich das $\alpha$-te Atom befindet, und $\varepsilon_k$ die kinetische Energie im Zelle $i$, $k$.

Wegen der kurzen Reichweite der aus $\varphi$ entspringenden Kräfte werden insbesondere zwei in verschiedenen $\Delta v$-Zellen befindliche Atome keine derartige Wirkung aufeinander ausüben. Definieren wir

$$v_i = \sum_k n_{ik} \tag{15}$$

und nennen

$$J = \frac{1}{\Delta\tau_2} \int_{\Delta\tau_2} e^{-(\lambda/2) \Sigma \phi_{a\mu}}\, d\tau_2, \tag{16}$$

so können wir nach der eben gemachten Bemerkung schreiben:

$$J = \frac{1}{(\Delta v)^N} \int_{\Delta v_1} \int e^{-(\lambda/2) \sum_{\alpha=1,\mu=1}^{\nu_1;\nu_1} \phi_{a\mu}}\, dv_1 \,..\, dv_{\nu_1} \int_{\Delta v_2} \int ..\, dv_{\nu_1+1} \,..\, dv_{\nu_1+\nu_2} \int ..$$

*) Oder in genauerer Formulierung, die für später wichtig ist: Es sollen sich nie mehr als zwei Deckungssphären (= Einflusssphären der kurzreichenden Kräfte) überschneiden.

Wir führen zweckmässig noch die Abkürzung ein

$$J_\nu = \frac{1}{(\Delta v)^\nu} \int_{\Delta v} \int \cdots \int e^{-(\lambda/2) \sum_1^\nu \phi_{a\mu}} dv_1 \ldots dv_\nu$$

so dass also

$$J = \prod_i J_{\nu_i}. \tag{17}$$

Um zu einer Rekursionsformel für $J_\nu$ zu gelangen, schreiben wir uns auch

$$J_{\nu-1} = \frac{1}{(\Delta v)^\nu} \int_{\Delta v} \int e^{-(\lambda/2) \sum_2^\nu} dv_1 \ldots dv_\nu$$

auf und bilden

$$J_{\nu-1} - J_\nu = \frac{1}{(\Delta v)^\nu} \int_{\Delta v} \int \left[ \int_{\Delta v} (1 - e^{-\lambda \sum \phi_{1\mu}}) dv_1 \right] e^{-(\lambda/2) \sum_{a,\mu=2} \phi_{a\mu}} dv_2 \ldots dv_\nu. \tag{18}$$

Auf Grund der vereinfachenden Annahme, dass immer nur zwei Atome gleichzeitig zusammenstossen, können wir die Integration nach $dv_1$ ausführen; nach (12) liefert dann ja bei jeder Lage des Atoms „1" immer nur ein Glied von $\Sigma\, \varphi_{1\mu}$ einen Beitrag zum Integranden. Es wird also

$$\int_{\Delta v} \left( 1 - e^{-\lambda \sum_1^\nu \phi_{1\mu}} \right) dv_1 = (\nu - 1) \int_{\Delta v} (1 - e^{-\lambda \phi_{12}}) dv_1. \tag{19}$$

Wegen (12) können wir die Integration statt über $\Delta v$ auch über den ganzen dreidimensionalen Raum erstrecken. Setzen wir

$$\beta = \frac{1}{\Delta v} \int_\infty (1 - e^{-\lambda \phi\,(xyz,\,000)})\, dx\, dy\, dz, \tag{20}$$

so erhalten wir, indem wir mit (21) und (22) in (20) eingehen:

$$J_{\nu-1} - J_\nu = \frac{(\nu - 1)\beta}{(\Delta v)^{\nu-1}} \int_{\Delta v} \int e^{-(\lambda/2) \sum_2^\nu \phi_{a\mu}} dv_2 \ldots dv_\nu$$

$$= (\nu - 1)\beta\, J_{\nu-1};$$

oder:

$$J_\nu = (1 - (\nu - 1)\beta)\, J_{\nu-1}.$$

Da

$$J_2 = \frac{1}{(\Delta v)^2} \int_{\Delta v} \int e^{-\lambda \phi_{12}} dv_1\, dv_2 = \frac{1}{(\Delta v)^2} \int_{\Delta v} \Delta v (1 - \beta) dv_2 = 1 - \beta,$$

ergibt sich

$$J_\nu = (1 - \beta)\ (1 - 2\beta) \ldots . (1 - (\nu - 1)\beta)$$

und nach (17) und (16) also

$$J = \prod_i (1 - \beta) \ldots (1 - (v_i - 1)\beta) = \frac{1}{\Delta\tau_2} \int_{\Delta\tau_2} e^{-(\lambda/2)\,\Sigma\,\phi_{a\mu}\,d\tau_2}. \quad (21)$$

Bevor wir uns den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit hinschreiben, wollen wir noch dem Term $\Sigma\,\Phi_{a\mu}$ in der Gesamtenergie (15) eine andere Gestalt geben. Wegen der Langsamveränderlichkeit von $\Phi$ wird

$$\tfrac{1}{2} \sum_{a\mu} \Phi_{a\mu} = \tfrac{1}{2} \sum_{i,l} \Phi_{il}\, \nu_i\, \nu_l\,,$$

wo die Indizes, $i$, $l$, sich auf die Zellen des dreidimensionalen Raums beziehen. Wenn die $\nu_i$, die bis auf einen gemeinsamen Faktor gleich der Gasdichte sind, in dem Bereich um jedes Atom, in dem $\Phi \neq 0$ ist, als konstant angesehen werden können, so ist

$$\tfrac{1}{2} \sum_{i,l} \Phi_{il}\, \nu_i\, \nu_l = \tfrac{1}{2} \sum_i \left(\nu_i^2 \sum_l \Phi_{il}\right) \text{*)}$$

wo $\sum_l$ nur über die innerhalb des Gasvolumens gelegenen Zellen zu erstrecken ist. Bei Vernachlässigung der Oberflächeneffekte ist der ganze Ausdruck

$$= \tfrac{1}{2} \Sigma\, \nu_i^2\, \frac{1}{\Delta v} \int_\infty \Phi\ (xyz, 000)\ dx\ dy\ dz$$

zu setzen. Mit der Abkürzung

$$\alpha = \frac{1}{\Delta v} \int_\infty \Phi(xyz, 000)\ dx\ dy\ dz \quad (22)$$

wird also

$$\tfrac{1}{2} \sum_{x\mu} \Phi_{x\mu} = \tfrac{1}{2} \sum_i \nu_i^2\, \alpha_{(i)}\ ^2) \quad (23)$$

Durch den Index $(i)$ bei $\alpha$ soll angedeutet werden, dass der Beitrag der Atome in der Nähe der Oberfläche streng genommen etwas anders ist. So ist für die ganz am Rand befindlichen Teilchen, wenn keine Adhäsionskräfte der Wände vorhanden sind, das obige Integral offenbar nur über den Halbraum zu erstrecken. $\alpha_i$ ist also im Innern konstant ($= \alpha$) zu denken fällt aber am Rand gegen $\alpha/2$ ab.

*) In der Nähe der Oberfläche des Gases ist die über die $\nu_i$ gemachte Annahme auch im wahrscheinlichsten Zustand nicht genau erfüllt. Man sieht aber leicht, dass dann die obige Gleichsetzung bei Beschränkung auf in $\Phi$ lineare Glieder immer noch gilt.

Nun steht nichts mehr im Weg, die wahrscheinlichsten Werte der $n_{ik}$ zu berechnen. Setzt man (21) und (23) in (14) ein, so kommt

$$\log \frac{1}{\Delta\tau} \int_{\Delta\tau} e^{-\lambda H}\, d\tau = -\lambda \left(\sum_{i,k} \varepsilon_k n_{ik} + \tfrac{1}{2} \sum_i \nu_i^2 \alpha_{(i)}\right) - \\ + \sum \log (1-\beta) \ldots (1-(\nu-1)\beta). \quad (24)$$

Wegen

$$\frac{\partial}{\partial n_{ik}} \sum_i \log (1-\beta) \ldots (1-(\nu-1)\beta) = \\ = \frac{\partial}{\partial \nu_i} (\Sigma \ldots) \sim \log (1-\beta) \ldots (1-\nu_i \beta) - \log (1-\beta) \ldots (1-(\nu_i - 1)\beta) = \\ = \log (1-\nu_i \beta)$$

ergibt sich aus (24)

$$\frac{\partial}{\partial n_{ik}} \log \frac{1}{\Delta\tau} \int_{\Delta\tau} e^{-\lambda H}\, d\tau = -\lambda (\varepsilon_k + \alpha_{(i)} \nu_i) + \log (1-\nu_i \beta) \quad (25)$$

Nach (10) ist also

$$\log n_{ik}^* = -1 - \lambda_1 - \lambda \varepsilon_k - \lambda \alpha_{(i)} \nu_i + \log (1-\nu_i \beta). \quad (26)$$

Wenn wir einsetzen $\lambda = 1/kT$, so erhalten wir als Configurationsverteilung des verdünnten, van der Waals'schen Gases

$$n_{ik}^* = (1-\nu_i \beta)\, e^{-1-\lambda_1-(\alpha_{(i)}/kT)\nu_i}\, e^{-(\epsilon_k/kT)}. \quad (27)$$

Aus

$$\nu_i = \sum_k n_{ik} = (1-\nu_i \beta)\, e^{-1-\lambda_1-(\alpha_{(i)}/kT)\nu_i} \sum e^{-(\epsilon_k/kT)}$$

lässt sich $\nu_i$ eindeutig berechnen *). Setzt man $\alpha_{(i)} = \text{const.}$, so wird die Dichte gleichmässig:

$$\nu_i = \text{const.} = \nu = \frac{N}{V} \Delta v$$

wo $\Delta v$ wie früher das Volumen der dreidimensionalen Raumzelle bedeutet.

Jetzt schreiten wir zur Berechnung des Druckes. Nach einem bekannten Theorem [5]) ist:

$$P = -\frac{\int_{\Delta\tau} \partial H/\partial V\, e^{-\lambda H}\, d\tau}{\int_{\Delta\tau} e^{-\lambda H}\, d\tau}. \quad (28)$$

*) Ist z.B. $\alpha < 0$, was Kohäsionskräften entspricht, so sieht man an Hand einer einfachen Figur, dass $(\nu_i)_{Rand} < (\nu_i)_{Innern}$, wie zu erwarten ist.

Schreibt man aber:

$$\frac{\partial}{\partial V}\log\int_{\Delta\tau} e^{-\lambda H}\,d\tau = \sum_{i,k}\frac{\partial n_{ik}}{\partial V}\,\frac{\partial}{\partial n_{ik}}\log\int_{\Delta\tau} e^{-\lambda H}\,d\tau + \lambda P,$$

so bekommt man, nach Einsetzung der wahrscheinlichste Werte der $n_{ik}$ aus (10):

$$\sum\frac{\partial n^*_{ik}}{\partial V}\,\frac{\partial}{\partial n_{ik}}\log\int_{\Delta\tau} e^{-\lambda H}\,d\tau = \frac{\partial}{\partial V}\sum n^*_{ik}\,(\log n^*_{ik} + \lambda_1)$$

und:

$$P = \frac{1}{\lambda}\left[-\frac{\partial}{\partial V}\sum n^*_{ik}\,(\log n^*_{ik} + \lambda_1) + \frac{\partial}{\partial V}\log\int_{\Delta\tau^*} e^{-\lambda H}\,d\tau\right]. \quad (29)$$

Beim Eintragen von (24) und (26) in diesen allgemeinen Ausdruck setzen wir $\nu_i = \nu$, was wieder der Beschränkung auf in $\Phi$ lineare Glieder gleichkommt. Man erhält:

$$P = \frac{1}{\lambda}\frac{\partial}{\partial V}\Big[N - \sum_i \nu\log(1-\nu\beta) + \\ + \sum_i \log(1-\beta)\,..\,(1-(\nu-1)\beta) + \frac{\lambda\alpha}{2}\sum_i \nu^2\Big] \quad (30)$$

$$= \frac{1}{\lambda}\left[\nu - \nu\log(1-\nu\beta) + \log(1-\beta)\,..\,(1-(\nu-1)\beta) + \frac{\lambda\alpha}{2}\nu^2\right]\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{V}{\Delta v}\right).$$

Den vorletzten Term in der Klammer wollen wir noch umformen.

Wir werden später (S. 1129) zeigen, dass stets $\beta \ll 1$, und dass für verdünnte Gase auch $\nu\beta \ll 1$. Daher können wir in

$$\log(1-\beta)\,..\,(1-(\nu-1)\beta) = \log\left[\beta^\nu\,\frac{1}{\beta}\left(\frac{1}{\beta}-1\right)..\left(\frac{1}{\beta}-\nu+1\right)\right]$$

$$= \nu\log\beta + \log\frac{(1/\beta)!}{(1/\beta-\nu)!}$$

die Stirling'sche Formel anwenden. Das wäre erst dann nicht mehr gestattet, wenn $\beta\nu = 1$, was nach den Abschätzungen in $B$ nur für stark komprimierte Gase der Fall ist. Da für diesen Fall unsere Betrachtungen ohnedies nicht mehr streng gelten, hat es keinen Zweck genauer zu rechnen. Wir finden so ohne weiteres

$$P = \frac{1}{\lambda}\,\frac{N}{V}\,\frac{1}{\nu\beta}\log\frac{1}{1-\nu\beta} + \frac{\alpha\Delta v}{2}\,\frac{1}{V^2}.$$

Führt man noch die Bezeichnungen

$$\frac{\beta}{2}\nu = \frac{\beta}{2}\frac{N}{V}\Delta v = \frac{b}{V} \quad *) \tag{31}$$

$$\frac{\alpha}{2}\Delta v N^2 = a \tag{32}$$

ein, so schreibt sich diese Gleichung, indem man noch $\lambda$ gemäss (18) durch $1/kT$ ersetzt, folgendermassen:

$$P = \frac{kNT}{2b}\log\frac{1}{1-2b/V} + \frac{a}{V^2}. \tag{33}$$

Dieses Resultat stimmt überein mit dem von Planck[2]) in der zitierten Arbeit und besitzt grosse Ähnlichkeit mit der van der Waals'schen Zustandsgleichung

$$P = \frac{kNT}{V-b} + \frac{a}{V^2}. \tag{34}$$

*B*) Diskussion der Ergebnisse. Zur Diskussion der Gleichung (33) holen wir zunächst die Abschätzung der Grössenordnung von $b/V$ nach.

Für starre Atome ist das Potential $\varphi$ innerhalb der Deckungssphäre des Atoms $\infty$ (unzugängliches Gebiet), ausserhalb $= 0$. Bezeichnen wir mit $\varrho$ dem Atomradius, so wird in diesem Fall nach (20):

$$\beta = \frac{4\pi(2q)^3}{3\Delta v},$$

also nach (31)

$$b = 4N\frac{4\pi q^3}{3}$$

(vierfaches Gesamt-Eigenvolumen der Atome).

Um Zusammenstösse von mehr als zwei Atomen vernachlässigen zu können, mussten wir hinreichende Verdünnung des Gases voraussetzen. Offenbar ist die Bedingung hierfür die, dass das Gesamteigenvolumen der Atome klein ist gegen das Gasvolumen.

Gl. (33) bezieht sich also gemäss ihrer Herleitung auf den Fall

$$\frac{b}{V} \ll 1,$$

*) Der Faktor $^1/_2$ ist hinzugenommen, damit Gl. (35) (s. u.) von Zahlenfaktoren frei wird.

natürlich auch dann, wenn die Atome keine starren Kugeln sind. Man wird also konsequenterweise den Logarithmus in (33) noch entwickeln und erhält

$$P = \frac{kNT}{V}\left(1 + \frac{b}{V}\right) + \frac{a}{V^2}. \tag{35}$$

Es ist zu erwarten, dass zu den höheren Gliedern in $b/V$ auch die mehrfachen Zusammenstösse beitragen, so dass durch (34) also nur die erste Potenz richtig wiedergegeben wird.

Eine genauere Fehlerabschätzung müssen wir hier unterdrücken.

Obwohl demnach in (33) nur noch das lineare Glied der Entwicklung nach $b/V$ exakt ist, lohnte es sich, nicht schon früher, etwa von (23) ab, die höheren Glieder fortzulassen. Wir sind dadurch zu Gl. (33) gelangt, die hinsichtlich des Gesamtverlaufs viel mehr Ähnlichkeit mit der van der Waals'schen Gleichung (34) besitzt als Gl. (35). (33) besagt, dass, wenn $V \to 2b$ geht, der Druck unendlich gross wird. Dieses Ergebnis ist, wenn man sich an die Voraussetzungen, unter denen (33) abgeleitet wurde, erinnert, durchaus verständlich. $V \to 2b$ bedeutet: das Gasvolumen nähert sich dem Gesamtvolumen aller Deckungssphären (= dem 8-fachen Gesamteigenvolumen); wir hatten, um Gl. (19) hinschreiben zu können, den Fall ausgeschlossen, dass das Aufatom (dort mit dem Index 1 bezeichnet) sich gleichzeitig in mehr als einer Deckungssphäre befindet, ihm also nur den Raum

$$\Delta\tau' - \left(\frac{N}{V}\Delta\tau' - 1\right)\frac{4\pi}{3}(2\varrho)^3 \approx \frac{\Delta\tau'}{V}(V - 2b)$$

zur Verfügung gestellt. Wird $V = 2b$, so sind also bei diesem Rechenverfahren alle Bewegungsmöglichkeiten gehemmt, $P$ wird daher unendlich gross. Durch Berücksichtigung der mehrfachen Stösse wird sich dieses Minimalvolumen verkleinern und sich damit dem Wert $b$ der van der Waals'schen Gleichung nähern.

(33) hat mit der van der Waals'schen Gleichung nicht nur das Unendlichwerden des Drucks bei einem gewissen Volumen gemeinsam, sondern stimmt mit dieser auch im übrigen Verlauf qualitativ überein. Fragen wir z.B. nach den Stellen horizontaler Tangente der Isothermen $P = P(V)_{T=Const.}$. Sie sind gegeben durch

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Differentiert man (34) in dieser Weise, so erhält man die Bedingung

$$\frac{kN\,V_{extr.}}{1-2b/V_{extr.}}-\frac{2a}{T}=0,$$

welche man folgendermassen veranschaulichen kann: Die extrema-

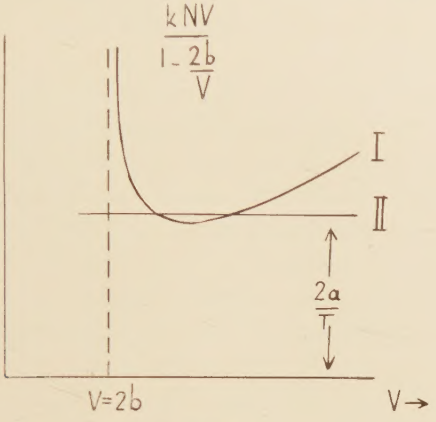


Fig. 1.

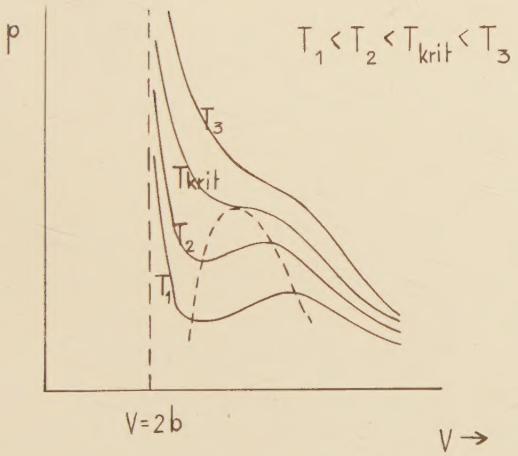


Fig. 2.

len $V$ sind bei bestimmter Temperatur gegeben durch die Schnittpunkte der Kurve I (s. Fig. 1) mit der horizontalen Geraden II, deren Abstand von der $V$-Achse proportional zu $1/T$ ist.

Wir sehen daraus, dass bei niedrigen Temperaturen die Isothermen stets zwei Extrema bezitzen, bei hohen Temperaturen dagegen monoton verlaufen. Diese kurze Diskussion möge zeigen, dass wir qualitativ ganz dasselbe Isothermenbild wie auf Grund der van der Waals'schen Gleichung erhalten, insbesondere auch eine kritische Isotherme bei einer gewissen kritischen Temperatur.

Eingegangen am 28. Oktober 1937.

LITERATURVERZEICHNIS

1) L. Boltzmann, Gastheorie II, S. 171 ff. Leipzig 1898.
2) M. Planck, S-B. Akad. Wiss. Berlin 633, (1908).
3) W. Gibbs, Statistische Mechanik, Leipzig 1905, 14 Kap.
4) M. Planck, S-B. Akad. Wiss. Berlin, S. 442 f. (1925).
5) L. S. Ornstein, Dissertation Leiden 1908.
6) P. u. T. Ehrenfest, Encyclop. Mathem. Wiss. IV Teil, Bd. 4.
7) P. Hertz, Math. Ann. Bd. 74, 177 (1913).
8) Weber-Gans, Repert. der Physik 1916, Bd. I, 2.
9) M. Planck, Theorie der Wärme, 1930, S. 196.

# LEBENSLAUF

Ich bin am 8. Juni 1913 in Fürth (Bay.) geboren als Sohn des Kaufmanns Ludwig Waldmann und seiner Frau Friederike W., geb. Weiskopf. Mein Vater starb im Krieg im Jahr 1916. Die Schulzeit verbrachte ich in Fürth, wo ich 1932 die Reifeprüfung der Oberrealschule ablegte. Daraufhin bezog ich die Universität München, an der ich bis zum Sommer 1936 immatrikuliert war. Ein Semester — im Sommer 1933 — studierte ich in Göttingen. Im Frühjahr 1936 bestand ich das Lehramtsexamen für Mathematik und Physik. Vorlesungen und Übungen besuchte ich bei den Herren Professoren und Dozenten Carathéodory, Cario, Cauer, Fromherz, Gerlach, Hartogs, Heckmann, Herglotz, Kirchner, Lettenmeyer, Mesmer, Perron, Scherzer, Schmauß, Schuler, Sommerfeld, Tietze.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. Sommerfeld, möchte ich auch an dieser Stelle für sein stetes Interesse an der vorliegenden Arbeit und seine immerwährende Hilfsbereitschaft herzlich danken.